



TITLE:

電氣放電による活性水素に就て特にその化學的動作に就て

AUTHOR(S):

市川, 禎治

CITATION:

市川, 禎治. 電氣放電による活性水素に就て特にその化學的動作に就て. 物理化學の進歩 1926, 1(1): 55-67

ISSUE DATE:

1926-10-10

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45792>

RIGHT:

電氣放電による活性水素に就て特に その化學的動作に就て

市 川 禎 治

(1) 水素瓦斯中の電氣放電に於て、電子の運動エネルギーが水素分子(或は原子)を活性状態に持來するに充分なる値をとる時、換言すれば、ある臨界電子エネルギー (critical electron energy) に達する時は、ここに電子と分子(或は原子)間に非弾性衝突 (nonelastic collision) が起り、その際電子の有する運動エネルギーの一部分は水素分子或は原子に移動して分子内或は原子内の量子エネルギー (Quantum energy) の形に變ずる事は周知の事實である。

かゝる現象の研究が水素のスペクトル特にバルマー・スペクトル現出條件の研究上必要なるは勿論、これを物理化學的に見るも極めて興味ある問題であることは已に Wood⁽¹⁾ の指摘せる處である。彼は水素のバルマー・スペクトルの研究に於てバルマー・スペクトルが電氣放電による水素原子發生によるものなることを明かにし、その水素原子は相當の生命を有することを述べているが、その化學的性狀に就ては何等記載をして居ないのである。

Wood と時を同うして、Wendt 及び Landauer⁽²⁾ は電氣放電による活性水素の研究をなし、活性を持続するものとして H_2 を挙げた。尙電氣放電による活性水素の活性を支持するもの (Träger der Aktivität) に關しては Keussler⁽³⁾ 等の説あるもここにはこれを略す。

Wendt, Landauer, Bonhoeffer⁽⁴⁾ Horton 及び Davies⁽⁵⁾ 等の云ふ處を總括すると、非常に低壓の下に電氣放電を行ひし時に、その活性を保持する

(56)

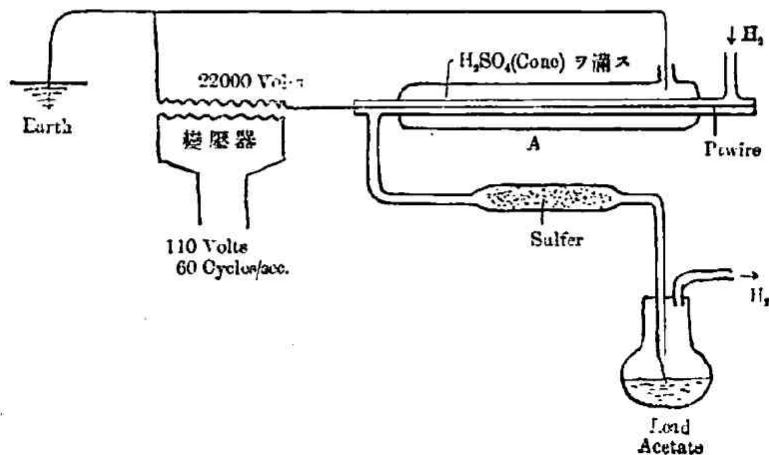
(市川純治) 電氣放電による活性水素に就て特にその化學的動作に就て

ものは水素原子 (atomic hydrogen) であるが、壓が比較的に大なる時に於ては寧ろ H_3 (Triatomic hydrogen or hyzone) が活性を保持するものとしてより多くの可能性を持つ様に思はれる。私は先づこの Hyzone に関する Wendt 及び Landauer の研究の概略を述べ、後水素原子に関する Bonhoeffer の研究に就て述べて見たいと思ふ。

(2) Hyzone H_3 (Triatomic Hydrogen).

已に 1853 年 Osann⁽⁶⁾ は硫酸の電解によりて得たる水素が特別なる反應力を有することを發見し、時恰も Schönbein がオゾンを發見した際であつたので、彼はこれに Ozonewasserstoff と命名した。爾來この特別の性能を有する水素に關して Löwenthol, Magnus 等が種々研究して來たが 1913 年 J. J. Thomson⁽⁷⁾ が陽極線分析 (Positive ray analysis) によりて分子量(或は原子量)3 に相當する線を確定し、 H_3 の存在を稍々明かにしたのである。後 Dempster⁽⁸⁾ も Thomson と同様な方法によりてこれを確め、 H_3 であることの推定を下した。更らに Wendt 及び Duane⁽⁹⁾ は α 粒子 (α -particle) と水素分子とを衝突せしむる時は水素の容積が

第 一 圖





縮小することを発見し、Lind⁽¹⁰⁾ もこれを確めた。かくの如く種々なる方法によりて Hyzone の存在が少々證明せられたのであるがこれが詳細なる研究は Wendt 及び Landauer の研究によるの他はない。彼等の用いた水素は 8% の鹽酸溶液を電解して得たものである。彼等が水素を活性化(activation)するに用ひし方法は前述の α 粒子との衝突もその一つであるが、真空放電 (壓は 2-8 cm Hg) シーメンスオゾンイザー (壓は 4-8 cm 電位差 10000-20000 Volts. 電流の強さ 4-25 Milli-amperes) コロナ (Corona A. C. Grubb⁽¹¹⁾ が窒素の活性化に用ひしものと同様第一圖参照)等を用ひて高電壓の下に放電を行つてゐるが何れの場合に於ても彼等は活性水素を認めたのである。更に直徑 0.46 mm, の白金線を電氣的に 800°C に熱して熱イオンを放射せしめ、これと水素を作用せしむるも活性水素が得られたのである。かゝる現象は已に Langmuir⁽¹²⁾ が水素を熱せられたるウオルフラム線上に導きて得たる活性水素の生成に類似せるものである。彼等がかくして得たる活性水素が H_2 であるとする理由は大體次の如くである。第一に陽極線分析からの證明である。Thomson,⁽¹³⁾ Dempster⁽¹⁴⁾ 等は何れも水素を真空放電にかける時は H_2 の生成せらるゝことを認めた。Dempster によれば水素の壓が比較的高き時は水素分子と水素原子との結合によりて H_2 が出来たのであらうと。第二には α -粒子との衝突或は電気放電等の際に於ける容積の縮小。第三には放電を行ひたる水素瓦斯の現すスペクトル上の證明である。

この Hyzone の生成の Mechanism については已に Dempster の述べた通りであるがこの點に關しては更に Bohr によれば水素分子の有する二個の自由電子 (Free electron) の内一個が分子を去る時は、その分子は不安定にして二つの水素原子に解離する。然してこの水素原子は周

(58)

(市川駿治) 電解放電による活性水素に就て特にその化学的動作に就て

図の餘分の水素分子と H_2 を造ると云ふのである。このメカニズムは Lind の α -粒子によるオゾンの生成に於て、 α -粒子によりて生じたる酸素の各イオンはイオン一個につき夫々一個のオゾン分子を造ると云ふ結果ともよく符合する様である。

かくの如く考ふれば水素原子の存在する處には必ず Hyzone の存在を思はしむるのであるが事實著者等は多くの場合これを證明したのである。然して著者等は電解による發生期の水素中に H_2 を檢して失敗したが後 1923 年 Grubb⁽¹⁴⁾ は硫酸或は苛性加里溶液を電解する際に陰極の電流密度を大にする時は Hyzone の生成を見たと報じてゐる。

Hyzone の構造に關しては Stark,⁽¹⁵⁾ Bohr,⁽¹⁶⁾ Crehore,⁽¹⁶⁾ Stanley,⁽¹⁷⁾ 等が H_2 の存在の可能性を明らかにし尙構造をも種々論じて居るがここにはこれを略す。

次に物理的及び化學的性狀に就て述べんに、Hyzone は通常の水素に比し稍々高き沸點を有し液體空氣によりて容易に液化する様である。Langmuir の得し水素原子或は水素イオン等が低温に於て容易に硝子壁殊にグラスウールに吸着さるゝに反し、 H_2 にはその性なし。尙著者の指摘せる處によればこの Hyzone は化學反應力に於ては水素原子と通常の水素分子との中間に位し常溫に於て硫黄と作用して硫化水素を作り窒素と作用してアンモニアを生じ燐と作用してフオスフィンを生じ砒素と作用してアルシンを作る。過マンガン酸鹽と作用せしむる時は中性溶液に於ては二酸化マンガン酸性溶液に於てはマンガニース鹽を生ず。

更にこのものは白金・ニッケル・銅・鉛・アンチモン・カドミウム等によりて接觸的に分解されて通常の水素となる。銀・水銀・錫・蒼鉛・モリブデン・亜鉛・アルミニウムには接觸作用なし。

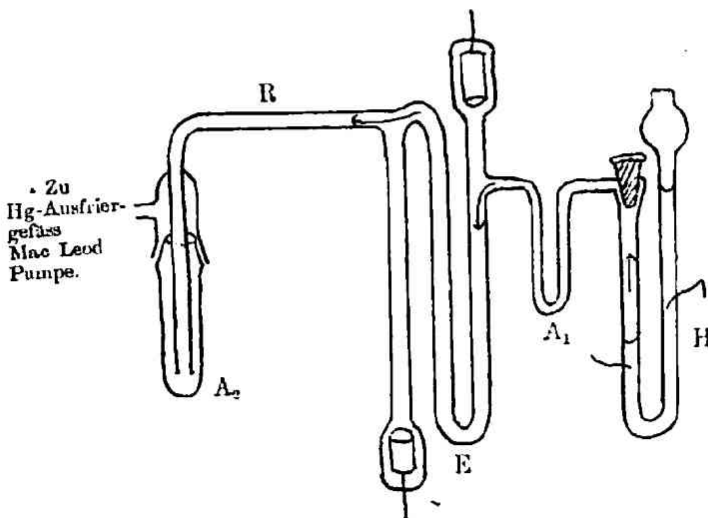
最後にこの Hyzone 活性状態は放電後約一分間これを検することが出来てその生命は Langmuir, Wood, Bonhoeffer 等の原子状活性水素の生命に比べて著しく大である。Hyzone の生成率は最上の条件の下にも約 0.01% にて、これを低圧下の放電によりて得らるゝ水素原子の生成率に比べると甚だ小である。

(3) 低圧下の放電によりて得らるゝ活性水素(水素原子)

前述の Wood の實驗によれば原子状水素の活性は放電後も相當の生命を持続するが故に真空ポンプの助けによりて生成されたる活性水素を放電管より取り出すことが出来る。尙彼によれば放電管の極の近くに於て現出するスペクトルはバルマースペクトルとバンドスペクトルとの混合であるが前者は已に述べし如く水素原子に基因し、後者は分子状水素に基因するものである。この事實は水素原子の濃度が放電管の壁極の表面等によりて著しく影響せられ殊に極の表面

第 二 圖

No. 7.



(60)

(市川積治) 電気放電による活性水素に就て特にその化学的動作に就て

に於ては水素原子は接觸的に結合して通常の分子になることによりて説明せらる。故に Bonhoeffer⁽⁴⁾はその活性水素の研究に於て、Woodの用ひし放電管を改良して第二圖の如き装置を考案したのである。

IIは苛性曹達溶液を入れた電解槽であつて、水素發生装置である。かくして得たる水素には尙微量の酸素を含むものであるが、この酸素は管壁等の表面の水素原子結合に對する接觸作用に毒作用をなし活性水素を得るには返て好都合であることは既知の事實である。Bonhoefferによれば N_2, S , 水等も酸素と同様の作用を有す。故に酸素の微量の存在はこれを除くことを要しない。Eは直徑2種長さ約2米のS字形の硝子製放電管であつて、兩極はアルミニウムの圓壱形の板より出来てゐる。RはEに於て出来た活性水素の導管であつて、圖の示す如く活性水素はEの兩極の中間即ちその濃度の最も大なる處より取り出されるのである。

A_1, A_2 は冷却装置であつて、 A_1 は水分を除く爲、 A_2 は生成物を凝固せしむるもので共に液體空氣で冷す。

Eを通過せしむる水素の壓は0.1-1.5 托の間であつて、Eの兩極間の電位差は10000-20000 Voltsである。Eを通過する分子の速力はポンプその他によりて種々變化することが出来る。

活性水素の物理化学的性質。Bonhoeffer⁽⁴⁾は1924年と1926年の兩度に互りて活性水素の化学作用を調べて居るが前者には主として種々の金屬鹽との作用に就て、後者には主として種々の瓦斯體との作用に就て記載してある。

活性水素の金屬鹽に對する還元作用を調べるには前記第二圖の導管内に於て放電管より10種の距離に調べんとする金屬鹽を封入し約十分間活性水素と作用せしむるのである。今その一部結果を表示す

(市川龍治) 電気放電による活性水素に就て特にその化学的動作に就て

(61)

れば次の如し。

金属に還元せられた時+、還元が起らぬ時-

	O	S	Cl	Br	J	F
Al	-					
Mg	-		-			
Cr ⁺⁺⁺	-					
Fe ⁺⁺			-			
Co ⁺⁺			-			
Ni ⁺⁺			-			
Zn ⁺⁺	-		-			
Cd ⁺⁺		+	-		+	
Cu ⁺	+	+	+			+
Cu ⁺⁺	+	+	+			+
Pb ⁺⁺	+		+			
Bi ⁺⁺⁺	+		+			
Ag ⁺	+	+	+	+	+	+
Hg ⁺	+		+			
Hg ⁺⁺	+		+			

尚種々の酸素酸鹽例へば硫酸鹽・硝酸鹽も金属に還元さる。一般的には概して還元の難易は鹽の生成熱の大小に比例する様であるが、直ちに生成熱の大小を以て還元の難易の尺度とすることは出来ない。例へば PbCl_2 は生成熱は相當大なるに拘らず速かに還元さるゝに反し、 FeCl_2 は同様の條件の下に於ては還元されないのである。尚上述の表 CuS , CdJ_2 , CdCl_2 に於て見る如くアニオンも影響を有することを知る。

S, P 及び As も作用せられて夫々 H_2S , PH_3 及 AsH_3 を作る。これ

(62) (市川積治) 電気放電による活性水素に就て特にその化学的動作に就て

等の反応は何れも發熱を供ふ。尙有機化合物に就ては著者は僅かに脂肪酸のみについて實驗しているが容易に水素添加 (Hydrierung) 起る様である。

以上は大體固體と活性水素との作用であるが著者は最近活性水素と種々の瓦斯體との反應に就て研究してゐる。唯瓦斯反應に於ては水素と反應すべき他の瓦斯が水素の氣流に逆ふて放電管に擴散し共に活性化されるの虞がある。今 v を以て一つの瓦斯體の氣流の速度とし、 ρ_0 を以て混合の場所に於ける混合すべき他の瓦斯の濃度とし、 ρ を混合の場所より氣流に逆つて x なる距離に於ける混合した瓦斯の濃度とし、 D を混合氣の擴散係数とすれば、

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{vx}{D}}$$

なる關係がある。(18) 假りに

$$v = 300 \text{ cm/sec.}, \quad D = 0.8 \frac{.760}{p(m, m)} = 1520.$$

と置くときは、 $x = 10 \text{ cm}, 20 \text{ cm}, 50 \text{ cm}$ に對して夫々 $\rho = 0.14, 0.02, 65 \cdot 10^{-3} \rho_0$ の如くなる故に放電管より約 50 極の距離において、反應さすべき他の瓦斯を混入すれば上述擴散の影響は殆んど無きものと考へてよい。故に著者の實驗に於ては、水素の壓を常に 1% 以内の正確さを以て 0.3–0.35 耗の間に保ち、これに導管内に於て放電管より 50 極の距離に於て、反應さすべき第二の瓦斯を 0.1 耗の壓で混入したのである。

著者が實驗せる瓦斯は、酸素、水蒸氣、窒素、アンモニア、一酸化炭素、二酸化炭素、「メタン」、メチルクロリド、臭化水素、鹽化水素、臭素、鹽素、硫化水素等である。

以上の内、水蒸氣、窒素、アンモニアの三を除くのは悉く活性水素と反應をなし、その結果も興味あるものが多い。即ち從來不明であつた

化学反應の機作にある種の光明を與へるものもあるように思はれる。

酸素を活性水素と作用せしむる時の一例をあげると十分間に 59.3 cm^3 の割合で酸素を混入せしに、その内 21.1 cm^3 の酸素が過酸化水素を生成する爲に使用されて居り、 14.9 cm^3 が水を生成する爲に使用されて居り、都合 36.0 cm^3 の酸素が反應に與つて居たことを如つたのである。從來過酸化水素生成の機作に就ては Traube⁽¹⁹⁾ の實驗以來酸素を水素で還元する時水に至る第一階段として先づ過酸化水素が出来るとの説が有力であつたが、Bonhoeffer の實驗は更にこの點を一層明瞭にしたものである様に思はれる。

水蒸氣と活性水素とを作用せしむるも、何等の化学反應を認めなかつたのである。

窒素を陰極に發生する水素と作用せしむるも何等の反應を認めないことは、Tiede 及び Schleede⁽²⁰⁾ の明らかにした處である。Langmuir の得た活性水素も窒素とは反應しなかつたのである。著者の實驗に於ても前二者同様窒素とは作用しなかつた。故に著者はアンモニアの合成に於ては、單に水素を活性化することによりてはアンモニアは出来ない。窒素水素兩者を共に活性化するか或は寧ろ窒素を活性化することが必要なのではないかと云つて居る。この點より著者は前述の Wendt 及び Landauer,⁽²¹⁾ Grubb⁽²²⁾ の實驗結果を否定して居る。

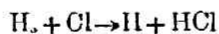
「アンモニア」も活性水素とは何等の作用をしない。

一酸化炭素二酸化炭素は Taylor 及び Marshall⁽²³⁾ の實驗によれば二者は活性水素に對してその作用を異にして居たが(近森氏の紹介を参照)著者によれば二者何れも活性水素と作用して「フォルムアルデヒド」を作ると。

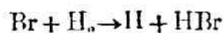
メタンは活性水素によりて作用せられないが「メチルクロリド」は

(61) (市川禎治) 電気放電による活性水素に就て特にその化学的動作に就て

直ちに作用せられて、強い發熱作用を供ふ。次に臭化水素及び鹽化水素との作用に就て概説する、爾來水素と鹽素及び水素と臭素との光化學結合に於て、その量子生成率 (Quantum yield) が前者の方後より著しく大なる點を説明する爲に前者の反應機作として連鎖機作が提出されて居つた。即ち Nerst は鹽素と水素との反應に於ては

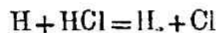


の反應を以て大なる發熱反應であるとし、それ自ら左側より右側に進行するものであるとした。これに反し

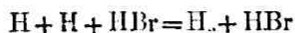


の反應は吸熱反應である故にそれ自ら左側より右側に進行するものではないと考へた。然るに今 Bonhoeffer の實驗によると、 $\text{H} + \text{BrH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ は Nerst の考へし様に發熱反應であつて、 H の氣流中に HBr を吹き入ると直ちにその混合の場所は著しく熱せらるゝのであるが、同様の現象は HCl を混入した際にも見られたのである。

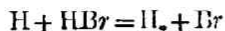
故に Bonhoeffer は彼のこの實驗結果と最近の鹽素の解離熱の測定値⁽²⁾が從來のそれに比べて非常に小さくなつて居る點等とを併せ考へて



なる反應式の反應熱の符號は未だ確かでないといつて居る。Bonhoeffer のこの實驗は從來の鹽素及び水素の光化學結合の機作の上に多少參考になる様に思はれる。尙 Bonhoeffer は H と HBr の反應に於ては

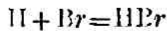


の如き一種の接觸作用も考へらるゝが

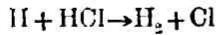


(市川結治) 電気放電による活性水素に就て特にその化学的動作に就て

(65)

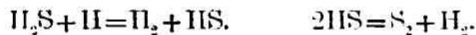


が最も可能であるとした。HCl との反応に於ては

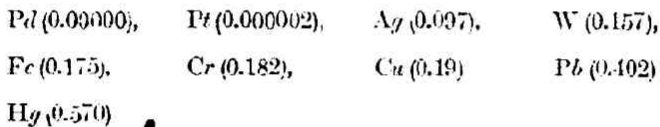


は弱い發熱反應であるか或は弱い吸熱反應であるが故に混合の場所に於ける實驗結果の如き壁の温度の上昇は直ちに考へられないがそれは全く種々の第二次的の反應によるものであらうとした。

臭素及鹽素と活性水素との反應は已に最近 Taylor 及び Marshall⁽²⁾の行つた處であるが Bonhoeffer の實驗も大體この二人の實驗結果と一致してゐる。H₂S と H とともに反應して熱を發生す。この反應機作は恐らく次の様であらうと。



原子狀活性水素も前述 H₂ と同様に種々の金屬の表面の接觸作用によりて通常の分子狀水素になるがこの點に關し Bonhoeffer は稍組織的研究を行ふてゐる。彼の研究した金屬を今その接觸作用の強さの順に並べると次の如くなる



括弧内は電解による水素の發生に對するこれ等の金屬の過電壓をボルトで示したものであるが過電壓の順位と接觸作用の強さの順位とはよく一致して居るのである。從來過電壓の現象はそれ等金屬のヒドリードの生成に原因するとされて居るが接觸作用の強弱もこれ等のことを考へにいれると容易に説明出来るのである。

次にこの Bonhoeffer の活性水素の濃度であるが著者の計算によると約 20% である。尙その活性の生命……或は活性水素の濃度の時間

(66)

(市川碩治) 電氣放電による活性水素に就て特にその化学的動作に就に

による減退度と云ふ方がもつと適切であるかも知れぬ.....は $\frac{1}{3}$ 秒間に $\frac{1}{2}$ に減するのである。故に活性水素をとり出してこれを検せんには可成速かにこれを取り出すを要するのである。活性水素の化学反應を調べることは種々の瓦斯反應の機作を究めるに必要なは勿論近時アムモニアの合成メタノールの合成等高温に於ける種々の瓦斯の接觸反應の研究が段々と盛になつて來て立派な化学工業に發達して來た際その反應機作の研究その反應の條件の研究の上にそれ等の瓦斯の活性狀態の研究が必要であるは云ふまでもない。この點より見て水素の電氣放電による活性狀態の研究の概略を述べることは無駄でないのみならず將來この種の研究が極めて有意義であることを思ふのである。

(1) Wood, Phil. Mag, (6) 42, 729, (1921)

ibid. 6] 44, 538. (1922).

Proc. Roy. Soc., A. 97. 455 (1921).

„ ibid, „ 102. 1, (1922).

(2) Wendt and Lendauer, Jour. Am. Chem. Soc., 42. 930 (1920).

ibid, 44, 510, (1922).

(3) Keussler, Zeitechr. f. Physik. 14, 19. (1924).

ibid, 116, 391, (1925).

ibid, 119, 385, (1925).

(5) Horton and Davies, Phil. Mag, 46, 872. (1923).

(6) Osahn, Jour.prakt. Chem., 58—71. (1853—1857).

(7) Thomson. Proc. Roy. Soc., A. 89, 1. (1913).

(8) Dempster, Phil. Mag- 31. 438. (1916).

- (9) Wendt and Duane, Phys. Rev., 10, 116, (1917)
- (10) Lind, Jour. Am. Chem. Soc., 41, 545, (1919).
- (11) Grubb,
- (12) Langmuir, Jour. Am. Chem. Soc., 38, 2224, (1916).
- (13) Bohr, Phil. Mag., 26, 857, (1933).
- (14) Grubb, Nature. 111, 671 (1923).
- (15) Stark, Jour. Radioakt. Elektronik.
- (16) Crehore, Phil. Mag., 30, 613, (1915).
- (17) Stanley, Proc. Roy. Soc., 43, 180 (1922).
- (18) Hertz, Zeitschr. f. Physik. 19, 35, (1923).
- (19) Traube, Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss., (1887) 1041.
- (20) Tiede u. Schleede, Zeitschr. f. Elektrochem. 27, 112, (1921).
- (21) Taylor and Marshall, Jour. Phys. Chem., 29, 1140, (1925).
- (22) K. Wohl, Zeitschr. f. Elektrochemie. 30, 36, 49, (1924).
- Wartenberg und Henglein, Zeitschr. f. anorg. chem., 123, 137, (1922).
- Trautz u. Stäckel, Zeitschr. f. anorg. chem., 122, 81, (1922).
- (23) Taylor and Marshall, Nature. 112, 937, (1923)